可逆热力学中的对称性

赵甜, 薛提微, 过增元*

清华大学工程力学系, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084

* 联系人, E-mail: demgzy@tsinghua.edu.cn

2019-06-01 收稿, 2019-07-11 修回, 2019-07-12 接受, 2019-09-27 网络版发表

国家自然科学基金(51621062)资助

摘要 对称性思想在物理学研究中具有重要地位. 然而, 现有热力学文献中的内容大都是非对称的概念和特性. 如热力学第二定律表明即使在可逆的热力正循环中, 输入系统的热量也不能全部转换为功量, 由此认为功量的品位高于热量. 对于正循环, 采用效率作为性能判据; 对于逆循环, 则采用性能系数(coefficient of performance, COP)作为性能判据. 根据对称性思想, 可望存在与热力学第二定律及与之相关的原理、定律、性能判据和参数等相对称的另一组原理、定律、性能判据和参数. 它们包括逆循环的基本原理、逆循环的转换等价定律、功熵与功焓、逆循环的功效率和正循环的性能系数等. 它们有助于深入理解某些热力学量在热功转换过程中的物理意义, 以及提出性能更好的新形式热力逆循环.

关键词 可逆热力学, 对称性, 热力循环, 品位, 熵

1918年德国数学家艾米·诺特(A. E. Noether)提出了著名的诺特定理: 自然界任何一种连续的整体对称性都对应于一个守恒定律, 能量动量守恒则是时间和空间的平移变换对称性所导致的守恒定律^[1]. 李政道^[2]认为对称与不对称的问题在自然界、艺术和科学中有很重要的地位, 在物理学中尤为重要. 例如, 基于对称性的指导, 物理学家发现了希格斯粒子和一些反粒子^[3]; 从对称性的角度出发, 狄拉克(P. Dirac)预言了正电子的存在^[4], 后来很快被实验所证实. 这表明, 通过研究物理学中的对称性, 有助于发现一些新的现象或规律.

热力学第一定律是不同形式能量的守恒定律, 它具有时间平移对称性, 亦有研究^[5,6]认为“广义的”热力学第一定律还应当包含转动对称性. 此外, 还有对热力学中其他对称性的研究. 例如, 有研究将昂萨格倒易关系看成是一种不可逆热力学中的对称性, 互唯象系数相等($L_{ij}=L_{ji}$)是微观运动的时间反演不变性在宏观输运

现象中的表现^[7-10]. Callen^[11]认为系统处于热力学平衡态时, 其独立变量(除能量外)不随时间变化是对称性破缺和Goldstone定理的结果, 而体系中物质的量是物理学中规范不变性的结果. 这一观点注重热力学与理论物理的联系, 而对热力学的常规论题, 即不同形式能量的相互转换未有更多研究. 另外, 还有研究认为热力学的微分关系式, 如麦克斯韦关系式及更高次的偏导数相等关系中蕴含了对称性^[12]. 这一观点则偏重于热力学的数学结构, 并且只考察平衡态时物性参数各偏导数间的关系, 与能量相互转换和守恒定律也无直接关系.

除此之外, 现有热力学文献中大多是对非对称概念和特性的研究, 一个主要原因是热力学第二定律常常与“不可逆性”相联系. 例如, 通常认识中将热力学第二定律等同于体系演化过程的不可逆性, 认为热力学第二定律描述了系统的时间演化方向, 这将自然地引起不对称^[13,14]. 文献^[15]认为系统的不可逆性, 热力学

引用格式: 赵甜, 薛提微, 过增元. 可逆热力学中的对称性. 科学通报, 2019, 64: 3030-3040

Zhao T, Xue T, Guo Z Y. Symmetry of reversible thermodynamics (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 3030-3040, doi: 10.1360/TB-2019-0131

第二定律和时间之矢(entropic arrow of time)是等同的,因而时间演化不对称性就是热力学第二定律的一种体现. 文献[16]通过实验测定了非平衡过程涨落带来的熵产,并认为熵产起源于动力学随机性带来的时间反演不对称性.

在可逆热力学的范围内,非对称的概念及特性也是文献的主要内容. 例如, (1) 热力学第二定律指出,即使在可逆的热力正循环中,输入系统的热量也不能全部转换为功量,由此认为功量的品位高于热量. (2) 对于正循环,以热效率作为它的性能判据;而对于逆循环,不是采用效率,而是采用性能系数(coefficient of performance, COP)作为性能判据. (3) 熵是热力学中的核心物理量,其宏观物理意义是系统输出热量,并通过可逆热机做功时,热量中的不可用能^[17,18]. 但并没有相应的描述系统输出功量,并通过可逆热泵(逆循环)对外界供热时,功量中的不可用能的物理量.

从工程应用的角度看,可逆热力学的核心内容是通过热力循环阐明热与功相互转换的规律. 但是,目前的一系列定理和定律都是从正循环出发建立的. 即使对于逆循环,也采用正循环的系列定理和定律进行分析. 如果从对称性角度考虑,逆循环也应该具有与正循环相对应的一系列定理和定律. 因此,除了热力学第一定律已经蕴含的时间平移对称性以外,研究可逆热力学的对称性可望引入新的概念、新的物理量和新的规律.

1 可逆热力学中概念的对称性

1.1 热源与功源

热力学中,常将具有无限大热容量,温度维持不变的(热学)系统称为恒温热源或热库. 有时则进一步将从中获得热量的热库称为热源,向其释放热量的热库称为冷源^[19]. 如图1所示,其中所获得或释放的热量均指工质在热力循环中与热源或冷源交换的热量.

除了工质与外界热源的热量交换外,热力循环中也必然存在工质与外界的功量交换. 可逆热力学中热力系统与外界交换的功量是体积功,此时压力是系统内工质与外界是否处于力学平衡的判断标准^[20]. 因此,类似地,可以将具有无限大功容量,压力维持不变的(力学)系统称为功源或功库,并将从它获得体积功的功库称为高压功源,向它输出体积功的功库称为低压功源,如图2所示.

图1 (网络版彩色)热源及冷源示意图. (a) 系统从热源获得热量 δQ ; (b) 系统向冷源释放热量 δQ

Figure 1 (Color online) Sketches of hot and cold reservoirs. (a) A system absorbs heat δQ from a hot reservoir; (b) a system releases heat δQ to a cold reservoir

图2 (网络版彩色)高、低压功源示意图. (a) 系统从高压功源获得功量 δW ; (b) 系统向低压功源释放功量 δW

Figure 2 (Color online) Sketches of high and low pressure work reservoirs. (a) A system absorbs volume work δW from a high pressure work reservoir; (b) a system releases volume work δW to a low pressure work reservoir

下面以如图3所示的卡诺循环为例,说明系统在循环中与热源及功源进行热量和功量交换的过程. 卡诺循环是具有两个恒温热源(或称为一个热源和一个冷源)的可逆热力循环^[21]. 循环中系统从高温热源吸收热量,输出机械功,并向低温热源放出热量. 在吸放热过程中,工质与热源温度总是具有无限小温差. 同样,为了保证工质与外界进行可逆的体积功交换,即在功交

图3 (网络版彩色)卡诺循环示意图. (a) p - V 图; (b) T - S 图
Figure 3 (Color online) Sketches of a Carnot cycle. (a) p - V diagram; (b) T - S diagram

换过程中功源与工质的压差为无限小, 需要有无穷多个功源与工质逐次接触. 具体地说, 图3中卡诺循环的1→2过程为等温吸热过程, 2→3为等熵膨胀过程, 3→4为等温放热过程, 4→1为等熵压缩过程. 其中2→3和4→1两个绝热过程中, 系统仅与外界功源发生功交换; 而在1→2和3→4两个等温吸放热过程中, 系统不仅与两个恒温热源发生热交换, 同时也要与不同压力的功源发生功交换, 以维持循环为可逆循环.

1.2 正循环与逆循环

热力循环依其能量转换方向的不同可分为正循环和逆循环. 在热力正循环中, 系统从一系列相对高温的热源吸收热量, 对外界输出净体积功, 并向另一系列相对低温的热源放出热量; 在热力逆循环中, 系统则在外界投入的净体积功驱动下, 从一系列相对低温的热源吸收热量, 并对另一系列相对高温的热源释放热量. 若热源、功源等条件维持不变, 可逆热力正循环逆向运行即得到可逆的热力逆循环, 且两循环与外界交换的热量和功量均不变, 只是方向(符号)相反.

1.3 取热与取功

在供热逆循环中, 系统向高温热源输出的总热量不仅包括由输入净功全部转化的热量, 还包括从其他热源中吸取的热量, 这可被称为“取热”. 这一概念本身已体现在逆循环供热性能系数(COP_h)的定义中:

$$\text{COP}_h = \frac{Q_{\text{out}}}{W_{\text{net}}} = \frac{Q_{\text{in}} + W_{\text{net}}}{W_{\text{net}}}. \quad (1)$$

其中 Q_{out} 为循环输出的总热量, Q_{in} 即为循环从环境或余热热源中吸取的热量, W_{net} 为逆循环消耗的净功. 对于图4(a)所示的逆循环, 其总放热量 Q_{out} 即对应面积 A_{123451} , 取热量 Q_{in} 对应面积 A_{123461} , 而净耗功 W_{net} 对应面积 A_{16451} . 由式(1)可见, 由于性能系数的定义中计入了来自余热热源的热量 Q_{in} , 逆循环的性能系数必然大于1.

与逆循环类似, 在正循环中, 系统对外输出的总功量中亦不仅包括由输入净热量转化而来的净输出功 W_{net} , 还包括从其他功源(余压功源)中吸取的功量, 后者可以对应地被称为“取功”. 其典型应用如通过螺杆机进行余压回收代替水泵等^[22~25]. 如图4(b)所示, 系统对外做出的净功量对应面积 A_{12651} , 循环向外界输出的所有功量对应面积 A_{451234} , 而循环中压缩工质需要消

图4 (网络版彩色)正逆循环示意图. (a) 逆循环 T - S 图; (b) 正循环 p - V 图

Figure 4 (Color online) Sketches of two cycles. (a) T - S diagram of a reversed cycle; (b) p - V diagram of a thermodynamic cycle

耗的功对应面积 A_{234562} . 如果环境中存在能够提供机械功的余压功源, 就可以提供更多的输出功, 从而提高正循环的性能(3.2节中将进一步说明).

1.4 回热与回功

正循环中利用工质排出的部分无用热量来加热工质本身的方法被称为回热. 从概括性卡诺循环可见, 回热可以利用系统本来要排放至冷源的部分热量来加热工质, 以减少工质从热源的吸热量^[26], 其典型应用如斯特林循环及燃气轮机循环等. 正循环的热效率定义为

$$\eta_h = \frac{W_{\text{net}}}{Q_{\text{in}}}, \quad (2)$$

式中 Q_{in} 是工质从高温热源的吸热量. 由于回热能够重新利用本来要排至冷源的热量, 减少工质从高温热源的吸热量, 从而能够提高正循环的热效率. 然而, 在逆循环中如果采用回热以取代从环境取热, 系统能够向外界输出的热量就会减少, 从而将降低循环的性能系数.

类似地, 在逆循环中也可将工质在膨胀过程中原本会向低压功源输出的一部分功量在系统压缩过程中用于压缩工质本身, 可将其称为“回功”. 回功减少了需要从高压功源获得的功量, 从而能提高逆循环的性能系数. 实际上, 由于正循环热效率的定义中采用了净输出功 W_{net} , 它已经隐含了回功的概念. 也就是说, 正循环中工质在膨胀过程中输出的所有功中有一部分会在压缩过程中输回到工质. 因此, 正循环中回功越多, 能够输出的净功就越少, 从而正循环的热效率就越低. 此外, 由于逆循环性能系数定义中净功 W_{net} 作分母, 它同样已经采用了回功的概念.

总之, 正循环中的回热能够提高热效率, 因为此时热量是投入量; 逆循环中的回热则使其性能系数降低,

因为此时热量是产出量¹⁾。逆循环中的回功能够提高性能系数, 因为此时功量是投入量; 正循环中的回功则使其热效率降低, 因为此时功量是产出量。

关于取热、取功、回热和回功对循环性能的影响, 可以借助于图5作更清晰的说明。正循环中的取热过程是从环境或其他热源中取得余能进行利用, 输出功量, 从而可提高其性能。此外, 正循环中用户的收益是功量, 付出的代价(源)及离开系统的无用量(汇)均是热量。回热过程是将可供利用的热量重新利用, 从而能够提高正循环的性能(热效率); 回功过程, 即将本应离开系统输出至用户的体积功量回收至系统, 则将减少用户获得收益量, 将会降低循环性能。对于逆循环, 取功过程则是从环境或其他功源中取得余能进行利用, 输出热量, 亦可提高逆循环的性能。此时用户的收益是热量, 付出的代价(源)及离开系统的无用量(汇)均是功量。回功过程是将无用的能量(指未可逆转化为热量, 离开系统的功量)回收至系统, 因此会提高循环性能系数; 而回热则将减少用户获得的收益(热量), 从而会降低循环性能系数。

2 可逆热力循环中热功转换规律的对称性

2.1 可逆正、逆循环的基本原理和性能定理

现有热力学教科书中常见的热力学第二定律的克

劳修斯表述是“热量不可能把热从低温物体传至高温物体而不引起其他变化”^[19,26]。但是在Clausius^[27,28]的原始文献中, 实际上他把这一说法称之为自然现象, 并作为“基本原理”^[29]。

与此类似, 经验也告诉我们, 功量(本文中均特指体积功)也总是能自发地从高压处传向低压处。可见, 与克劳修斯提出的基本原理相对应地, 存在以下的“基本原理”, 即“不可能把体积功量从低压系统传至高压系统而不引起其他变化”。

法国工程师卡诺(S. Carnot)于1824年提出了一种理想的热机循环, 后被称为卡诺循环, 它由两个等温过程和两个等熵(绝热)过程组成, 如图3所示。由此, 发展得到了热力正循环的卡诺定理^[19,26], 其表述如下: (1) 在相同的高温热源和相同的低温热源下工作的可逆正循环, 其热效率都相等, 与采用哪一种工质无关; (2) 在相同的高低温度限之间工作的所有可逆正循环, 其热效率均低于卡诺循环的热效率。卡诺定理是可逆正循环的性能定理, 可用反证法进行证明。鉴于文献[19~21,26]对此证明过程均有详述, 本文不再赘述。

根据正逆循环的对称性, 相对于正循环的卡诺循环和卡诺定理, 提出在两个压力源下工作的逆 p - V 循环及可逆逆循环的性能定理^[30,31], 现简述如下: 卡诺循环含有两个等温过程和两个等熵过程, 因而含有两个热源和无穷多个功源。逆 p - V 循环则是由两个等压过程与

图5 (网络版彩色)各类输入输出对循环性能影响示意图

Figure 5 (Color online) Sketch of influences on the system performance by different inputs and outputs

1) 压缩空气制冷循环可采用回热, 但它的主要目的并不是改变制冷量, 而是减小压缩比^[25]。同时, 由此造成的后果是改变了循环的压力限。本文中的讨论, 逆循环回热会降低性能系数, 是建立在压力限不变的前提下进行的, 因此二者有不同的结论。

两个等容过程组成的,如图6所示.它具有两个功源,同时为了保证工质与外界的热量交换过程为可逆过程,需要有无穷多个热源与工质逐次接触.这样构成的热力正循环,在现有文献中有时亦被称为矩形循环^[32,33],其对应的逆循环在本文作者先前的研究中被称为逆 p - V 循环^[30].

正循环热效率 η_h 的定义是输出的净功量与输入总热量之比,如式(2)所示.与正循环的热效率相对应,可以引入逆循环的功效率 η_w 这一物理量.相应地,逆循环功效率的定义是逆循环中输出的净热量与输入总功量之比(下文第3节中将对效率概念作进一步的论述):

$$\eta_w = \frac{Q_{\text{net}}}{W_{\text{in}}} \quad (3)$$

需要特别注意的是,其中的 Q_{net} 是由逆循环中输入系统的功量转换所得的热量,而非用户所获得的总热量.

与卡诺定理类似,可逆逆循环性能定理的内容如下: (1) 在相同的高压功源和相同的低压功源下工作的可逆逆循环,其功效率均相同,与循环采用哪种工质无关; (2) 在相同的高低压压限之间工作的所有可逆逆循环,其功效率均低于逆 p - V 循环的功效率.类似于用反证法证明卡诺定理,同样可以用反证法对可逆逆循环性能定理进行证明.详细的证明过程可见文献^[30].

2.2 可逆正、逆循环中“两种转换的等价定理”

2.1节已提到,文献^[29]通过对克劳修斯1850~1865年一系列论著的回顾,发现目前通称的热力学第二定律的克劳修斯表述在克劳修斯的原始工作中实际上被称为“基本原理”.克劳修斯进一步认为热力学第二定律的实质是“两种转换的等价定理”,即可逆的热力正循环由两种转换组成,一种是热量向功量的转换,另一种则是热量由高温向低温处的转换.这两种转换的效果可以相互替代,所以称它们是等价的,并通过一个“等价值”函数相联系^[28~30].在此基础上他导出了克劳修斯等式,并以此定义了一个状态量——熵.下面首先对正循环中“两种转换的等价定理”作简单的介绍.

克劳修斯首先引入了一个由3个等温过程和3个绝热过程组成的可逆正循环,以导出两种转换的等价值函数,如图7(a)所示.循环中 $f \rightarrow a$, $b \rightarrow c$, $d \rightarrow e$ 是等温过程,其温度分别为 T , T_1 , T_2 ^[2],各过程的吸放热量分别为 Q , Q_1 , Q_2 ;其他过程均为绝热过程.由于 $b \rightarrow c$ 过程的吸

图6 (网络版彩色)矩形循环(逆 p - V 循环)示意图. (a) p - V 图; (b) T - S 图^[30]

Figure 6 (Color online) Sketches of the rectangular cycle (reversed p - V cycle). (a) p - V diagram; (b) T - S diagram^[30]

图7 (网络版彩色)三热源正循环 T - S 图(a)和三功源逆循环 p - V 图(b)

Figure 7 (Color online) T - S diagram of the thermodynamic cycle containing three heat reservoirs (a) and p - V diagram of the reversed cycle containing three work reservoirs (b)

热量 Q_1 等于 $d \rightarrow e$ 过程的放热量 Q_2 ,从而可将 $b \rightarrow c$ 过程和 $d \rightarrow e$ 过程的组合看作是热量 Q_1 从高温转换到低温的过程,而将 $f \rightarrow a$ 过程看作是热量 Q 转换为功量的过程.将热量从高温到低温转换的等价值视为正值,那么热量转换为功量的等价值就应为负值.前者与热量 Q_1 成正比,同时还取决于高温和低温热源的温度 T_1 , T_2 ,故可表示为 $Q_1 F(T_1, T_2)$,其中 $F(T_1, T_2)$ 是温度 T_1 和 T_2 的函数.后者与热量 Q 成正比,同时与转换过程的温度 T 有关,故可表示为 $-Q f(T)$,其中 $f(T)$ 是温度 T 的函数.经推导(详细过程可参见文献^[29])可得

$$QF(T_1, T_2) = Q_1 f(T_2) - Q_2 f(T_1), \quad (4)$$

再结合理想气体状态方程即可得到函数 $f(T)$ 恰为绝对温度的倒数:

$$f(T) = \frac{1}{T}, \quad (5)$$

从而能够导出克劳修斯等式:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (6)$$

一些文献将它视为热力学第二定律的定量表达

2) 克劳修斯提出转换等价定理时热力学温标还未完全建立,因此他当时使用了经验温标 t .这里使用热力学温标 T 代替经验温标 t .

式^[28,34,35]。上述分析进一步表明,热力学第二定律的克劳修斯表述应当是热量向功量转换和热量从高温向低温处转换的等价定理。

以上讨论了可逆正循环中热量转换为功量的规律,下面讨论可逆逆循环中功量转换为热量的规律。与克劳修斯采用的三热源循环类似,可构建一个三功源逆循环,如图7(b)所示,它由3个等压过程和3个等容过程组成。类似于以上推导,由该循环可以导出可逆逆循环中两种转换的等价定理,即“功量向热量的转换和功量从高压向低压处转换的等价定理”。循环中 $a \rightarrow f$, $c \rightarrow b$, $e \rightarrow d$ 是等压过程,其压力分别为 p , p_1 , p_2 ,过程中系统与功源交换的功量分别为 W , W_1 , W_2 ;其他过程均为等容过程。

由于 $c \rightarrow b$ 过程的输入功量 W_1 等于 $e \rightarrow d$ 过程的输出功量 W_2 ,故可将 $c \rightarrow b$ 过程和 $e \rightarrow d$ 过程的组合看作是功量 W_1 从高压向低压的转换过程。 $a \rightarrow f$ 过程可看作是功量 W 向热量的转换过程。将功量从高压到低压转换的等价值视为正值,那么功量转换为热量的等价值就应为负值。前者与功量 W_1 成正比,同时还取决于高压功源压力 p_1 和低压功源压力 p_2 ,从而可记为 $WF(p_1, p_2)$,其中 $F(p_1, p_2)$ 是压力 p_1 和 p_2 的函数。后者与功量 W 成正比,同时与转换过程的压力 p 相关,故其等价值可表示为 $-Wf(p)$,其中 $f(p)$ 是压力 p 的函数。经推导(详细过程可参见文献[30])可得

$$F(p_1, p_2) = f(p_1) - f(p_2). \quad (7)$$

可以证明, $f(p)$ 恰等于压力 p 的倒数,即 $f(p)=1/p$,从而可得到任意可逆逆循环均满足的等式:

$$\oint \frac{\delta W}{p} = 0. \quad (8)$$

可见,逆循环的等式(8)与任意可逆正循环的克劳修斯等式(6)相对应。根据克劳修斯等式定义了状态量熵:

$$dS_T = \frac{\delta Q}{T}. \quad (9)$$

由于熵与热量(过程量)有关,故可称其为热熵(用下标 T 以示区别)。同样,根据逆循环等式,存在如下式定义的状态量:

$$dS_p = \frac{\delta W}{p}. \quad (10)$$

由于它与功量有关,且是微元功量 δW 与压力 p 之商,故可将其称为功熵(采用下标 p 以示区别)^[30]。体积功的微元功量表达式为

$$\delta W = pdV. \quad (11)$$

可见,功熵与体积实际上是同一个物理量(数学上,严格地说可相差一个常数)。虽然功熵(体积) S_p 不是新物理量,但是逆循环的转换等价定理赋予了它新的物理意义。由此可见,功熵(体积)是与熵相对称的物理量。热力学基本关系 $dU=TdS-pdV$ 中, S 与 V 的位置关系也体现了这种对称性。

由以上分析可见,逆循环中的能量转换规律是功量转换为热量与功量在高压和低压间转换这两种转换的等价定律。这与正循环的能量转换规律,即热量的两种转换的等价定律是相对称的。由此,可将正、逆循环的能量转换规律分别称为热力学第二定律(A)与热力学第二定律(B)。

3 热力循环性能判据的对称性

3.1 热效率与功率

正循环的性能判据是热效率 η_h ,其定义为收益(输出的净功量)和投入(高温热源付出的热量)之比,如式(2)所示。在给定温限 $[T_1, T_2]$ 下,卡诺循环的热效率($\eta_h=1-T_2/T_1$)最大。相应地,如果将效率的概念应用于逆循环,可定义逆循环的功率 η_w ,即收益(输出的净热量)和投入(高压功源付出的功量)之比,如式(3)所示。

功率的定义可通过图8作进一步说明。图8(a)给出一个任意逆循环,循环的总投入量是压缩过程的输入功量 W_{in} ,它在 p - V 图上对应面积 A_{dabefd} ,由循环所获得的收益(即净功转换得到的热量)对应面积 A_{abcda} ,从而可得功率的计算式:

$$\eta_w = \frac{A_{abcda}}{A_{dabefd}}. \quad (12)$$

另一方面,由 T - S 图可见,用户获得的总热量为图8(b)中放热轨迹下方包围的面积,循环从外界获得的热

图8 逆循环耗功、放热示意图。(a) p - V 图; (b) T - S 图
Figure 8 Sketches of the reversed cycle. (a) p - V diagram; (b) T - S diagram

量为吸热轨迹下方包围的面积. 与热效率一样, 可逆逆循环的功效率总是小于100%.

通过与卡诺循环的对称性可知, 逆 p - V 循环是在两给定压力界限 $[p_l, p_h]$ 之间功效率($\eta_w=1-p_l/p_h$)最大的逆循环. 此外, 由于逆循环的功效率定义中分母是系统从高压功源的吸功量, 因此回功可以提高逆循环的功效率.

一种常见的看法: 由于热力循环中热量不能全部转换为功量, 而功量则能够全部转换为热量, 因此功量的品位高于热量. 但实际上这一论述不够确切, 因为只有不可逆过程中, 功量才可全部转换为热量. 对于可逆的热力正循环, 输入系统的热量不能全部转换为功量的原因实际上是, 由于低温热源的温度不能达到绝对零度, 因此总有部分热量将通过低温热源排出. 相对应地, 在可逆的逆循环中, 输入的功量本身亦不能全部转换为热量, 这是由于低压功源的压力不能达到绝对真空(零压力), 因此输入系统的功量中总有一部分会排至低压功源中. 所以, 在可逆循环的条件下, 正循环中热量不能全部转换为功量, 逆循环中功量也不能全部转换为热量, 其原因分别为绝对零度和绝对真空不能达到. 也就是说, 在可逆条件下热量与功量的品位(相互转换能力)是相同的.

3.2 正循环与逆循环的性能系数

热力逆循环的目的是通过消耗净功量为用户提供热量, 因此定义逆循环性能系数为逆循环放热量与净耗功量之比, 如式(1)所示. COP定义中的分母是净功量 W_{net} . 需要注意的是, 这里已经隐含了前文提到的回功概念. 由于循环的产出(热量 Q_{out})不仅来自净投入量(功量 W_{net})的转换, 还来自从环境或余热热源吸收的热量, 所以逆循环的COP总是大于1.

通常认为正循环的产出量(净功量)仅来自投入量(热量)的转换. 以卡诺循环为例, 如图3所示, 其4个过程中都存在功交换. 但是实际上循环中两个绝热过程 $2 \rightarrow 3$ 和 $4 \rightarrow 1$ 的做功量和耗功量大小相等, 即可认为工质在绝热过程 $2 \rightarrow 3$ 对外做的功量, 又通过绝热过程 $4 \rightarrow 1$ 回到工质中去. 由于产出的净功量都来自于输入净热量的转换, 所以正循环的热效率必然小于100%.

如果正循环的产出量(功量)不仅来自净投入量(热量)的转换, 还可以来自于环境中的某种余压功源, 那么类似于逆循环, 正循环也可以定义其性能系数COP_w:

$$\text{COP}_w = \frac{W_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}}. \quad (13)$$

但与逆循环COP的定义有所不同的是, 考虑到工质在放热过程中对外放热的热量品位较低, 不能再用于加热自身, 因而性能系数COP_w的定义中可使用输入的热量作为分母, 而非净热量 Q_{net} .

仍以卡诺循环为例, 为方便起见, 设循环内工质为理想气体. 若等温放热过程 $3 \rightarrow 4$ 和绝热压缩过程 $4 \rightarrow 1$ 的输入功都来自于外界的低压功源, 根据式(13)可得到卡诺循环的性能系数为

$$\begin{aligned} \text{COP}_w &= \frac{W_{12} + W_{23}}{Q_{12}} \\ &= \frac{RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_3)}{RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}. \end{aligned} \quad (14)$$

其中 R 为理想气体常数, γ 为比热比. 此时 $\text{COP}_w > 1$, 系统的输出功量大于输入热量 Q_{12} , 即此时卡诺循环的性能“超过”了相同温限下卡诺循环的热效率 η_h . 这正是由于性能系数的定义中计入了系统从外界吸取的功量, 从而使得正循环的性能系数可以大于1, 也必然大于热效率.

4 热力学参数的对称性

第2和第3节讨论了正、逆循环中能量转换规律及性能指标的对称性, 本节进一步讨论正、逆循环中热力学参数的对称性.

4.1 温度与压力

温度是热量的品位, 也是可逆传递热量的势. 输入热量所处的温度越高, 它通过可逆正循环转换能够得到的输出功量就越多. 同样地, 压力是(体积)功量的品位, 也是可逆传递功量的势. 输入(体积)功量所处的压力越高, 它通过可逆逆循环转换能够得到的输出热量就越多.

4.2 热熵与功熵

热熵 S_T 是正循环的核心物理量. 当另一独立参量给定时, 工质的热熵越大, 则工质从初态过渡到与环境相平衡的状态时, 从工质输出的热量通过热机对外做功时其中的不可用部分越多, 对外最大做功量就越少. 也就是说, 热熵越大, 系统以热量输出时的不可用能就越大.

功熵 S_p 则是逆循环的核心物理量. 当另一独立参量给定时, 工质的功熵越大, 则工质从初态过渡到与环境

相平衡的状态时,从工质输出的体积功量通过热力逆循环对外供热时其中的不可用部分就越少,对外最大供热量就越多。也就是说,功熵越大,系统以功量输出时的不可用能就越小^[36]。

4.3 热焔与功焔

闭口系工质的热焔定义为闭口系中的工质从任意状态可逆变化到与环境相平衡的状态时,输出的热量通过热机以及系统本身体积变化所能得到的最大功量。类似地,可以定义闭口系工质的功焔,即闭口系中的工质从任意状态可逆地过渡到与环境相平衡的状态时,输出的体积功量通过热泵(热力逆循环)以及系统本身温度变化所能向外界输出的最大热量,它也可被称为功量可用能。闭口系工质功焔并不是闭口系统的状态参数,它与环境参数有关,是闭口系工质与环境所组成的复合系统的状态参数。由于功焔的计算式较为复杂,关于功焔的详细计算及更多介绍可参考文献^[36]中的推导。

综合以上分析讨论,表1列出了可逆热力学中的各种对称关系。

5 结论

热力学第一定律(一种能量守恒定律)不仅具有时间平移对称性,还具有可逆热功转换的对称性。热力学第二定律及其相关的原理、定理、定律、性能判据和参数等本身是不对称的,但存在着与其相对称的另一

组不对称的原理、定理、定律、性能判据和参数,它体现了热力学中的“对称美”。

基于可逆热力学的对称性研究,可以引入新的概念、新的物理量和新的性能判据等。例如,(1)功熵:它是逆循环中的核心物理量,与体积等同;它虽不是全新的物理量,但被赋予了与热熵相对应的新的物理意义。(2)功量有品位:逆循环中功量所处的压力越高,经转换可得到的热量就越多,所以功量的品位就是压力。(3)可逆条件下热量与功量具有相同的品位:可逆正循环中热量不能全部转换为功量,不是因为它们的品位不同,而是因为环境温度不可能达到绝对零度。可逆逆循环中功量也不能全部转换为热量,其原因是环境压力不可能达到绝对真空(零压力)。(4)正循环的性能系数:正循环也有性能系数 COP_w ,它也可作为正循环的性能判据。

上述新的概念、新的物理量和新的性能判据等应用包括:(1)对一些热力学量有更深入的理解,例如焔(热熵)和焔(热焔)是描述系统输出热量通过热机做功的能力,而体积(功熵)和功焔则是描述系统输出功量通过热泵供热的能力。(2)由于可逆循环中功量的品位是压力,所以输入的功量应尽可能地在高压处输入以提高逆循环的性能系数 COP_h 。(3)可帮助提出、分析从余压源中吸取功量的正循环,其性能系数 COP_w 能够大于1,也高于卡诺效率 η_{car} ;与吸收相同热量的卡诺循环相比,这一循环的输出功可以高于卡诺循环的净输出功量。

表1 可逆热力学中的对称性

Table 1 Symmetry in reversible thermodynamics

概念		原理、定理与定律	
热源	功源	基本原理(A):不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化	基本原理(B):不可能把功量从低压系统传到高压系统而不引起其他变化
回热	回功	卡诺定理:在两相同热源下工作的可逆循环,其热效率都相等,与工质种类无关	逆循环性能定理:在两相同功源下工作的可逆循环,其功效率都相等,与工质种类无关
取热	取功	热力学第二定律(A):热量转功量的转换等价定理	热力学第二定律(B):功量转热量的转换等价定理
可逆正循环中热量不能完全转换为功量	可逆逆循环中功量不能完全转换为热量	热力学第三定律(A):绝对零度不能达到	热力学第三定律(B):绝对真空(零压力)不能达到
循环性能判据		热力学参数	
正循环的热效率 η_h	逆循环的功率效率 η_w	热量的品位:温度	功量的品位:压力
逆循环的性能系数 COP_h	正循环的性能系数 COP_w	正循环的核心物理量:热熵	逆循环的核心物理量:功焔(体积)
两温限下所有可逆正循环中卡诺循环的热效率最高	两压限下所有可逆逆循环中逆 p - V 循环的功率效率最高	热转功的可用能:热焔	功转热的可用能:功焔

参考文献

- 1 He H J. Discovery of the oscillation of neutrinos and origin of the mass (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 3515–3520 [何红建. 揭秘中微子振荡与质量起源. 科学通报, 2015, 60: 3515–3520]
- 2 Lee T D. *Symmetry and Asymmetry* (in Chinese). Beijing: Tsinghua University Press, 2000 [李政道. 对称与不对称. 北京: 清华大学出版社, 2000]
- 3 Barbieri R, Bellazzini B, Rychkov V S, et al. Higgs boson from an extended symmetry. *Phys Rev D*, 2007, 76: 115008
- 4 Graham F. *The Strangest Man: The Hidden Life of Paul Dirac, Quantum Genius*. London: Faber and Faber, 2009
- 5 Bao K D, Liu J C. Symmetry and heat (in Chinese). *College Phys*, 1999, 18: 7–11 [包科达, 刘锦城. 对称性和热学. 大学物理, 1999, 18: 7–11]
- 6 Callen H. Thermodynamics as a science of symmetry. *Found Phys*, 1974, 4: 423–443
- 7 Lavenda B H. Concepts of stability and symmetry in irreversible thermodynamics. I. *Found Phys*, 1972, 2: 161–179
- 8 Gambár K, Márkus F. On the global symmetry of thermodynamics and Onsager's reciprocity relations. *J Non-Equil Thermody*, 1993, 18: 51–58
- 9 Domingos J J D, Nina M N R, Whitelaw J H. *Foundations of Continuum Thermodynamics*. Berlin: Springer, 1973. 61–79
- 10 Zheng Z G, Hu G. *From Dynamics to Statistical Physics* (in Chinese). Beijing: Peking University Press, 2016 [郑志刚, 胡岗. 从动力学到统计物理学. 北京: 北京大学出版社, 2016]
- 11 Callen H B. *Thermodynamics and An Introduction to Thermostatistics*. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006
- 12 Akitsu T. *Symmetry (Group Theory) and Mathematical Treatment in Chemistry*. London: IntechOpen, 2018. 247–278
- 13 Zhang L Z. Asymmetry in the second law of thermodynamics (in Chinese). *College Phys*, 2001, 20: 24–25 [张兰知. 热力学第二定律的非对称性. 大学物理, 2001, 20: 24–25]
- 14 Callender C. Thermodynamic asymmetry in time. In: Zalta E N, ed. *The Stanford Encyclopedia of Philosophy: The Metaphysics Research Lab, Center for the Study of Language and Information*, Stanford University. 2001
- 15 Haddad W M, Chellaboina V S, Nersisov S G. Time-reversal symmetry, Poincaré recurrence, irreversibility, and the entropic arrow of time: From mechanics to system thermodynamics. *Nonlinear Anal-Real World Appl*, 2008, 9: 250–271
- 16 Andrieux D, Gaspard P, Ciliberto S, et al. Entropy production and time asymmetry in nonequilibrium fluctuations. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 150601
- 17 Wu J, Guo Z Y. An exploration for the macroscopic physical meaning of entropy. *Sci China Technol Sci*, 2010, 53: 1809–1816
- 18 Wu J, Guo Z Y. An exploration for the macroscopic physical meaning of entropy (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2010, 40: 1037–1043 [吴晶, 过增元. 熵的宏观物理意义的探索. 中国科学: 技术科学, 2010, 40: 1037–1043]
- 19 Zeng D L, Ao Y, Zhang X M, et al. *Engineering Thermodynamics* (in Chinese). 3rd ed. Beijing: Higher Education Press, 2002 [曾丹苓, 敖越, 张新铭, 等. 工程热力学. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 2002]
- 20 Chen H F, Du J H. *Advanced Engineering Thermodynamics* (in Chinese). Beijing: Tsinghua University Press, 2003 [陈宏芳, 杜建华. 高等工程热力学. 北京: 清华大学出版社, 2003]
- 21 Zhu M S, Liu Y, Lin Z Z, et al. *Engineering Thermodynamics* (in Chinese). Beijing: Tsinghua University Press, 1995 [朱明善, 刘颖, 林兆庄, 等. 工程热力学. 北京: 清华大学出版社, 1995]
- 22 Wang W, Wu Y T, Ma C F, et al. Preliminary experimental study of single screw expander prototype. *Appl Thermal Eng*, 2011, 31: 3684–3688
- 23 He W, Wu Y T, Peng Y H, et al. Influence of intake pressure on the performance of single screw expander working with compressed air. *Appl Thermal Eng*, 2013, 51: 662–669
- 24 Zhang Y Q. Experimental study on the performance of single screw expander with 195 mm diameter screw. In: *Proceedings of the 2nd International Seminar on ORC Power Systems*, Rotterdam, The Netherlands, 2013. 7–8
- 25 Zhang Y Q, Wu Y T, He W, et al. Experimental study on the influence of rotational speed on the performance of a single-screw expander with a 175 mm screw diameter. *Int J Green Energy*, 2015, 12: 257–264
- 26 Shen W D, Tong J G. *Engineering Thermodynamics* (in Chinese). 4th ed. Beijing: Higher Education Press, 2005 [沈维道, 童钧耕. 工程热力学. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2005]
- 27 Clausius R. *The Mechanical Theory of Heat, with Its Applications to the Steam-Engine and to the Physical Properties of Bodies*. London: John van Voorst, 1867. 111–135, 215–256, 327–374
- 28 Clausius R, Walter R, Browne M A, trans. *The Mechanical Theory of Heat*. London: Macmillan and Co, 1879. 21–38, 69–109, 212–215
- 29 Xue T W, Guo Z Y. The misunderstanding of Clausius statement of the second law of thermodynamics and its aftermath (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 2666–2672 [薛提微, 过增元. 热力学第二定律克劳修斯表述的误解及其后果. 科学通报, 2018, 63: 2666–2672]
- 30 Guo Z Y, Zhao T, Xue T W. The performance analysis of reversed Carnot cycle and reversed p - V cycle (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2018, 48: 1190–1198 [过增元, 赵甜, 薛提微. 逆卡诺循环与逆 p - V 循环性能分析. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 1190–1198]
- 31 Guo Z Y, Zhao T, Xue T W. The other half of the principle of heat-work conversion cycles: The theorem, principle and core physical quantity of

- reversed cycles (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 600–609 [过增元, 赵甜, 薛提微. 热功转换循环规律的另一半: 逆循环的定理、定律和核心物理量. 科学通报, 2019, 64: 600–609]
- 32 Wang C, Chen L G, Ge Y L, et al. Comparison of air-standard rectangular cycles with different specific heat models. *Appl Thermal Eng*, 2016, 109: 507–513
- 33 Silva M F F. Some considerations about thermodynamic cycles. *Eur J Phys*, 2011, 33: 13–42
- 34 Caughey T K. Hula-hoop: An example of heteroparametric excitation. *Am J Phys*, 1960, 28: 104–109
- 35 Tobin M C. Engine efficiencies and the second law of thermodynamics. *Am J Phys*, 1969, 37: 1115–1117
- 36 Xue T W, Zhao T, Guo Z Y. Work entropy and work exergy (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 1309–1318 [薛提微, 赵甜, 过增元. 功熵与功. 科学通报, 2019, 64: 1309–1318]

Summary for “可逆热力学中的对称性”

Symmetry of reversible thermodynamics

Tian Zhao, Tiwei Xue & Zengyuan Guo*

Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China

* Corresponding author, E-mail: demgzy@tsinghua.edu.cn

Symmetry is very important in physics. However, most of the current thermodynamic literature focuses on asymmetrical concepts. For example, the second law of thermodynamics states that even in a reversible thermodynamic cycle, the heat input to a system cannot be entirely transformed to work. Therefore, generally work is considered to be a higher grade of energy than heat. Another example is that thermodynamic cycles are evaluated based on the heat efficiency as the performance criterion, while reversed cycles use the coefficient of performance (COP) as their performance criterion. That is, the second law of thermodynamics and its related principles, theorems, laws, performance criteria, and parameters are all asymmetric. Meanwhile, according to the concept of symmetry, there could be another set of asymmetric principles, laws, performance criteria and parameters, which are corresponding to the second law of thermodynamics. These new concepts, new physical quantities and new understandings include the work entropy as the core physical quantity for a reversed cycle. The work entropy is actually the system volume, but with a new physical meaning corresponding to heat entropy. A second concept is that the volume work quantity has a grade, i.e. the pressure. A higher pressure of work can yield more heat through a reversed cycle driven by the same amount of volume work comparing to the volume work with a lower pressure. A third concept is that the heat quantity and the work quantity have the same grade for reversible conditions. The reasons are stated in two points. On one hand, not all the heat in a reversible thermodynamic cycle can be transformed to work because the ambient temperature cannot reach absolute zero, hence there must be a certain amount of heat flows to the heat source with a lower temperature. On the other hand, in reversible reversed cycles, not all work input can be transformed to heat, neither. That is because the ambient pressure cannot reach absolute vacuum (zero pressure). Through this comparison it can be seen that the volume work and heat have the same grade in reversible thermodynamics. A fourth concept is that thermodynamic cycles can also have a coefficient of performance (COP_w), and it can be used as a performance criterion. The applications of these theoretical results could provide a deeper understanding of some thermodynamic quantities. First, entropy (thermal entropy) and exergy (thermal exergy) could be used to describe the ability of a heat engine to produce work, while the volume (work entropy) and work exergy could be used to describe the ability of a heat pump to produce heat from work. Second, since the grade of volume work in a reversible reversed cycle is the pressure, the work at high pressure into a system will improve the coefficient of performance (COP_h) of reversible reversed cycles. Third, new thermodynamic cycles produce work from pressure sources with coefficient of performance (COP_w) greater than 1 could be possibly proposed, and the work generated by these cycles could be greater than the work generated from a Carnot cycle for the same temperature limits.

reversible thermodynamics, symmetry, thermodynamic cycle, energy grade, entropy

doi: [10.1360/TB-2019-0131](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0131)